

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-246960

(43)Date of publication of application : 14.09.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/075
G03F 7/004
// H05K 3/06
H05K 3/18
H05K 3/28

(21)Application number : 09-050431

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 05.03.1997

(72)Inventor : YAMAHO YUKA
ASANO MASAYA

(54) PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, AND PATTERN FORMING METHOD USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition simple in manufacturing method and superior in coatability and storage stability, and wide in process latitude, and easy in pattern formation.

SOLUTION: This photosensitive resin composition contains an alkali-soluble siloxane polymer having methyl groups each directly combined with a silicon atom and silanol groups in a ratio of 0.1-2.0 (indicated by the absorbance ratio of the silanol group (900cm⁻¹) to the silicon-methyl group (1271cm⁻¹) at each absorption peak by the infrared spectroscopic analysis, and a compound to generate a reaction accelerator by action of radiation, and a solvent.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-246960

(43)公開日 平成10年(1998)9月14日

(51)Int.Cl.
G 0 3 F 7/075 5 1 1
7/004 5 0 3
// H 0 5 K 3/06 H 0 5 K 3/06
3/18 3/18
3/28 3/28

F I
G 0 3 F 7/075 5 1 1
7/004 5 0 3 Z
H 0 5 K 3/06 H
3/18 D
3/28 C

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-50431

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(22)出願日 平成9年(1997)3月5日

(72)発明者 山舎 有香

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72)発明者 浅野 昌也

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物、およびこれを使用したパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】製造方法が簡便であり、塗布性および保存安定性に優れ、プロセスラティチュードが広く、パターン形成が容易な感光性樹脂組成物を得る。

【解決手段】シリコンに直結したメチル基およびシラノール基を有し、かつ、シラノール含有率が0.1~2.0であるアルカリ可溶性シロキサンポリマー(但し、シラノール含有率は、赤外分光分析による900cm⁻¹のシラノール基と1271cm⁻¹のシリコン-メチル基による吸収ピークの吸光度比、A₉₀₀(900cm⁻¹) / A₁₂₇₁(1271cm⁻¹)をさす。)、放射線の作用によって反応促進剤を発生する化合物、および溶剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(1)シリコンに直結したメチル基、およびシラノール基を有し、かつシラノール含有率が0.1～2.0であるアルカリ可溶性シロキサンポリマー(但し、シラノール含有率は、赤外分光分析による900cm⁻¹のシラノール基と1271cm⁻¹のシリコン-メチル基による吸収ピークの吸光度比すなわちAbs(900cm⁻¹)/Abs(1271cm⁻¹)をさす。)

(2)放射線の作用によって反応促進剤を発生する化合物

(3)溶剤

を主成分とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】アルカリ可溶性シロキサンポリマーが、アルコキシラン溶液に水および触媒を加えてアルコキシ基の一部または全部を加水分解した後、水、触媒および副生するアルコールの一部または全部を留出させながら縮合を行うことによって、水および触媒を除去して得られる請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】アルコキシランが、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求項2記載の感光性樹脂組成物。

$$[R_xSi(OR')_4-x] \quad (1)$$

(ただし、R、R'は同一もしくは異なっていてもよく、それそれ水素、アルキル基、アリール基、アリル基、フルオロアルキル基を表す。また、xは0～3の整数である。)

【請求項4】アルコキシランが、上記一般式(1)で表される化合物の単体、あるいは、混合物であり、かつ、メチルトリメトキシランの割合が30モル%以上であることを特徴とする請求項3記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】アルコキシラン溶液の溶剤成分の一部または全部が、沸点100～300°Cの液体であることを特徴とする請求項2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】アルコキシラン溶液の溶剤成分の一部または全部が、分子内に少なくとも一個の水酸基および/またはエーテル結合を有する液体であることを特徴とする請求項2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】アルコキシラン溶液の溶剤成分の一部または全部が、分子内に少なくとも一個のエーテル結合を有する酢酸エステルであることを特徴とする請求項2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項8】アルコキシラン溶液に加える触媒成分の一部または全部が、沸点40～150°Cの液体であることを特徴とする請求項2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項9】アルコキシラン溶液に加える触媒成分の一部または全部が、酸触媒であることを特徴とする請求項2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項10】縮合反応が70～150°Cで行われることを特徴とする請求項2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項11】放射線の作用によって反応促進剤を発生する化合物の発生する反応促進剤が、酸であることを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項12】放射線の作用によって反応促進剤を発生する化合物の発生する反応促進剤が、塩基であることを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項13】請求項1に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、マスクを介して放射線照射し、放射線照射後加熱し、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項14】現像液がアルカリ水溶液であることを特徴とする請求項13記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ可溶性シロキサンポリマーを含有した感光性樹脂組成物およびこれを使用したパターン加工方法に関するものであり、さらに詳しくは製造方法が簡便であり、バーニング特性、塗布性および保存安定性が共に優れた感光性樹脂組成物およびこれを使用したパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】シロキサンポリマーを得る方法としては、クロロシランを加水分解縮合させる方法が古くから知られている。しかし、この方法では原料が塩素化合物であるために、得られるシロキサンポリマーにクロロイオンが混入し、電子材料用途には適さないものであった。

【0003】このクロロイオンの混入を防ぐ方法としてアルコキシランを原料とする方法が開示されている。

親水性溶媒中でアルコキシランを水および触媒を加えて加水分解縮合させ、その溶液を大量の水に投入し、ポリマーを再沈させるというものであった。しかし、この方法では、加水分解のために加えた水の過剰分や縮合反応によって生成した水の除去は不十分であった。従って、シロキサンポリマーが疎水性であるために、得られる感光性樹脂組成物は塗布性が悪かった。また、加水分解縮合触媒の除去についても不十分であったために、保存中に徐々に加水分解縮合反応が進行するため、安定性が悪いという問題をもっていた。さらに、パターン加工プロセスにおいても、触媒を含有しているためにブリベーキ状態で膜が硬化しやすく、現像残膜が残るという問題を有していた。

【0004】そこで、アルコキシランに水および触媒を加えて加水分解縮合させた反応溶液から、十分に水および触媒を除去して得られたアルカリ可溶性シロキサンポリマーを用いる方法が特開平6-148895に開示されている。この中には、アルコキシランに水および触媒を加えて加水分解縮合させた反応溶液から、疎水性

50 有機溶剤を用いて抽出した有機層を水洗することによっ

て、水および触媒を除去することが記載されている。しかしながら、この方法では、塗布性および保存安定性が共に優れた感光性樹脂組成物が得られるものの、製造方法が複雑であり、大量生産には適さないという問題を有していた。

〔0005〕

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、製造方法が簡便であり、バターニング特性、塗布性および保存安定性が共に優れた感光性樹脂組成物、およびこれを使用した、現像残膜がなくプロセスラティチュードの広いパターン形成方法を提供することにある。

〔0006〕

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、(1)シリコンに直結したメチル基、およびシラノール基を有し、かつ、シラノール含有率が0.1~2.0であるアルカリ可溶性シロキサンポリマー。(但し、シラノール含有率は、赤外分光分析による900cm⁻¹のシラノール基と1271cm⁻¹のシリコン-メチル基による吸収ピークの吸光度比、Abs(900cm⁻¹) / Abs(1271cm⁻¹)をさす。)

(2)放射線の作用によって反応促進剤を発生する化合物

(3)溶剤

を主成分とする感光性樹脂組成物により達成される。

〔0007〕以下、本発明の構成を順に説明する。

〔0008〕本発明において用いられるアルカリ可溶性シロキサンポリマーは、シリコンに直結したメチル基およびシラノール基を有し、かつ、シラノール含有率が0.1~2.0であるアルカリ可溶性シロキサンポリマーである。但し、シラノール含有率は、赤外分光分析による900cm⁻¹のシラノール基と1271cm⁻¹のシリコン-メチル基による吸収ピークの吸光度比、Abs(900cm⁻¹) / Abs(1271cm⁻¹)をさす。

〔0009〕アルカリ可溶性シロキサンポリマーの好ましい製造方法は、アルコキシラン溶液に水および触媒を加えてアルコキシ基の一部または全部を加水分解した後、水、触媒および副生するアルコールの一部または全部を留出させながら縮合を行うことによって、水および触媒を除去して得られるものである。

〔0010〕アルカリ可溶性シロキサンポリマーの原料となるアルコキシランは、そのアルコキシ基が加水分解性を有しているものであれば、特に限定されないが。好ましくは、次の一般式(1)で表されるものである。

〔0011〕

[RxSi(OR')_{4-x}] (1)

(ただし、R、R'は同一もしくは異なっていてもよく、それそれ水素、アルキル基、アリール基、アリル基、フルオロアルキル基を表す。また、xは0~3の整数である。)

一般式(1)で表されるアルコキシランの具体例とし

ては、テトラヒドロキシラン、テトラメトキシラン、テトラエトキシラン、メチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、ビニルトリメトキシラン、フェニルトリメトキシラン、フェニルトリエトキシラン、ジメチルジメトキシラン、ジメチルジエトキシラン、ジフェニルジメトキシラン、ジフェニルジエトキシラン、トリフルオロメチルメトキシラン、トリフルオロエチルメトキシランなどを挙げることができる。

10 〔0012〕好ましくは、メチルトリメトキシランの割合が30モル%以上である。さらに、好ましくはメチルトリメトキシランとフェニルトリメトキシランから成る組成物であり、これらのモル比(メチルトリメトキシラン/フェニルトリメトキシラン)が10/1~1/2である組成物であり、さらに好ましくは5/1~1/1である組成物である。メチルトリメトキシラン/フェニルトリメトキシランのモル比が10/1よりメチルトリメトキシランが多くなると、得られる膜が脆くなり、1/2よりフェニルトリメトキシランが多くなると、得られる膜が硬化しにくい。

20 〔0013〕また、テトラアルコキシラン、テトラアルコキシジルコニウムに代表される金属アルコキシド、あるいは金属アセチルアセトンのような金属アルコキシドの誘導体を共縮合させることも可能である。

〔0014〕アルコキシランの加水分解縮合反応は、通常有機溶媒で行なわれる。したがって、アルコキシラン溶液の溶剤成分としては、公知の有機溶剤を適宜使用できるが、沸点100~300°Cの液体であることが好ましく、また、分子内に少なくとも一個の水酸基および/またはエーテル結合を有する液体であることが好ましい。あるいは、分子内に少なくとも一個のエーテル結合を有する酢酸エチルであることが好ましい。このような有機溶剤成分としては、例えば、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、イソブチルアルコ

40 ル、イミアミルアルコール、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、メチルカルビトール、メチルカルビトールアセテート、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中で、とくに好ましいものは、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどである。

50 〔0015〕沸点が100°Cより低い液体は、縮合反応

時に、水との共沸により蒸発しやすいので好ましくない。また、300°Cより高い液体は、反応後の溶液を感光性樹脂組成物として使用した場合に、塗布後の乾燥によっては蒸発せずに塗膜に残留するので好ましくない。

【0016】分子内に水酸基を有する液体を溶剤成分として用いると、共沸によって水の蒸発を促進するので縮合反応時に水の留出を容易にでき、また、得られる感光性樹脂組成物の塗布性が優れたものとなる。

【0017】分子内にエーテル基を有する液体を溶剤成分として用いると、生成するシロキサンポリマーの溶解性が優れたものとなり、また、得られる感光性樹脂組成物の塗布性が優れたものとなる。また、酢酸エチル構造を有する液体は同様に得られる感光性樹脂組成物の塗布性が優れたものとなる。

【0018】これらの有機溶剤の使用量は任意に選択可能であるが、アルコキシラン1重量に対して、0.5~3.0重量部の範囲で用いるのが好ましい。

【0019】加水分解縮合反応させるために用いる水はイオン交換水が好ましく、その量はアルコキシラン1モルに対して、1~4倍モルの範囲で用いるのが好ましい。

【0020】加水分解縮合反応させるために用いる触媒は、本発明の特徴ある成分であり、蒸留により除去できるように沸点40~150°Cの液体であることが好ましい。

【0021】加水分解縮合反応は、触媒なしでもある程度、進行するが、十分なアルカリ可溶性、塗布性、保存安定性を付与するためには、触媒を用いることが必要である。

【0022】公知の触媒を適宜使用できるが、耐クラック性の向上の観点から酸触媒が好ましい。また、触媒は液体が好ましい。触媒の沸点が40°Cより低い液体は、室温での蒸発が大きく、取扱いが不便であるため好ましくない。また、150°Cより高い液体は、蒸留による除去が不十分になり、感光性樹脂組成物として使用した場合に塗膜に残留し、現像残膜が発生したり、バーニングのコントラストが低下するので好ましくない。具体的には、酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、トリエチルアミン、ジエチルアミンなどが挙げられ、特に、酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸が好ましい。これら触媒は、1種類でなく、2種類以上を組み合わせて使用することもできる。また、酸触媒を用いた後に、アミン触媒を添加するといったように、段階的に用いることもできる。

【0023】本発明においては、このようなアルコキシラン溶液に水と触媒を加えて、アルコキシ基の一部または全部を加水分解した後、副生するアルコールおよび水を留出せながら縮合を行う。縮合反応により副生するアルコールとは、アルコキシラン[R_xSi(O₂)_{4-x}]の分解により生じたアルコールR-OHである。また、溶液中には、加水分解反応のために加えた

水や、縮合反応によって新たに生成した水やR-OHも含まれている。これらのアルコールおよび水が感光性樹脂組成物中に含まれていると、シロキサンポリマーが疎水性であるために塗布性の低下の原因となる。このように、アルコールおよび水を留出せながら縮合を行なうことにより、比較的高重合度に至るまで安定に縮合を進行せしめることができるので、加水分解縮合反応は進行しにくく、保存安定性に優れたものとなる。水および触媒、アルコールの留出は、通常の蒸留法、すなわちアルコキシラン溶液を加熱することにより行えよい。

【0024】加水分解および縮合の反応条件は、反応系の構成に応じて決定され、特に限定されるものではないが、加水分解は0~70°C、0.1~5時間、縮合は70~150°C、1~10時間で進行せしめることが望ましく、特に保存安定性が良好で、高分子量のシロキサンポリマーを得るためにには、また、コントラストの良い感光性樹脂組成物を得るためにには、水、触媒を留出しながらの縮合を70~150°C、さらには90~130°Cで進行せしめることが好ましい。

【0025】従来のアルコキシランに水および触媒を加えて加水分解縮合させた反応溶液から、疎水性有機溶剤を用いて抽出した有機層を水洗することによって、水および触媒を除去する方法では、製造方法が複雑であり、大量生産には適さないものであったが、本発明によると、アルコキシラン溶液に水および触媒を加えてアルコキシ基の一部または全部を加水分解した後、加熱によって、加水分解縮合の進行と水、触媒の除去の工程の両工程を行うことができるため、製造装置、工程の簡略化、低コスト化が達成される。

【0026】本発明で得られるシロキサンポリマーはシラノール含有率が0.1~2.0であることが重要であり、さらに好ましくは0.2~0.8である。ここで、シラノール含有率は、赤外分光分析による900cm⁻¹のシラノール基(Si-OH)による吸収ピークと1271cm⁻¹のシリコン-メチル基(Si-CH₃)による吸収ピークの吸光度比、Abs(900cm⁻¹)/Abs(1271cm⁻¹)をさす。シラノール含有率が0.1以下の場合、得られるシロキサンポリマーはアルカリ溶解性が不足し、感光性樹脂組成物とした場合、アルカリ現像に多大な時間を要し、好ましくない。また、シラノール含有率が2.0以上の場合、感光性樹脂組成物として塗布し、乾燥した膜にベタつきが残りやすく、装置を汚染するので好ましくない。

【0027】このようにして得られたシロキサンポリマー溶液に、放射線の作用によって反応促進剤を発生する化合物、溶剤を添加することにより、感光性樹脂組成物が得られる。

【0028】このときの放射線の作用によって反応促進剤を発生する化合物としては、特に限定はしないが、放射線の作用によって酸、あるいは塩基を発生する化合物

が好みしい。

【0029】具体的には、放射線の作用によって酸を発生する化合物として、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリトシレート、ピロガロールトリメシレート、2-ニトロベンジルトシレート、2、6-ジニトロベンジルトシレート、ジフェニルジスルホン、ジ(p-トリル)ジスルホン、フタルイミジルトリフレート、1、8-ナフタルイミジルトリフレート、トリ(ニトロベンジル)フォスフェート、トリアニソイン fosfato、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類などを挙げることができる。

【0030】放射線の作用によって塩基を発生する化合物として、ビス[[(2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ヘキサメチレンジアミン、[[(2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]シクロヘキシルアミンなどのオルトニトロベンジルカルバメート類、ビス[[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル)オキシ]カルボニル]ヘキサメチレンジアミンなどのα, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジルカルバメート類などを挙げることができる。

【0031】また、溶剂としては、前記のアルコキシラン溶液の溶剤と同様のものをそのまま使用しても良いし、必要に応じて、イソプロパノール、ノルマルブタノール、トルエン、キシレンなどを使用してもよい。

【0032】次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いたパターン形成方法を順に説明する。本発明の感光性樹脂組成物をスピッナー、ディッピングなどの公知の方法によって基板上に塗布し、ホットプレート、オーブンなどの公知の方法によって乾燥する。この乾燥温度は、50～150°Cの範囲が好みしい。

【0033】乾燥後、放射線をマスクを介して照射する。このとき、放射線照射部では、放射線により発生した反応促進剤がアルカリ可溶性ポリマーに作用して、シロキサン結合が生成し、アルカリ溶解性が低下する。

【0034】放射線源には、PLAなどの紫外線の他、X線、電子線などが使用できる。照射量はPLA露光機の場合、100～3000mJ/cm²(波長365nmでの計測)が適当である。

【0035】放射線照射後、必要に応じて、50～150°Cの範囲で加熱し、ポストエクスポージャーベーク(PEB)を行う。このPEBにより、放射線照射部のシロキサン結合の生成が促進され、アルカリ溶解性がさらに低下し、コントラストが向上する。

【0036】その後、現像液を用いて10秒から10分間浸漬して現像し、水洗した後、乾燥することにより、パターンが形成される。

【0037】現像液は好ましくはアルカリ水溶液であり、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAB)の他、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミンなどの有機アミン化

合物や、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの無機アルカリ化合物などの水溶液が使用できる。

【0038】その後、必要に応じて、再露光を行うことにより、その後のキュアを完全に行なうことができる。そして、得られたバーニング膜を通常のキュア温度である250～500°Cまで加熱し、キュアすると所望のバーニングされた膜を得ることができる。

【0039】本発明の感光性樹脂組成物は、レジストとして用いることができる他、キュアまで行った場合には半導体素子の保護膜、間接絶縁膜、導波路形成用材料、位相シフター用材料、さらには各種電子部品の保護膜として用いることができるが、これらに限定されない。

【0040】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0041】なお、シラノール含有率：赤外分光分析による900cm⁻¹のシラノール基(Si-OH)による吸収ピークと1271cm⁻¹のシリコン-メチル基(Si-CH₃)による吸収ピークの吸光度比、Abs(900cm⁻¹)/Abs(1271cm⁻¹)は図1のようにして計算した。

【0042】シロキサンポリマー含有溶液あるいは感光性樹脂組成物を、約0.5mm厚のシリコンウェハ上にスピン塗布したのち、80°Cのオーブン中で10分間乾燥して、膜厚2μmの膜を形成する。次に、この膜の900cm⁻¹と1271cm⁻¹における吸光度をIR分光器を用いて測定し、下式に従い、吸光度比で表した。

【0043】シラノール含有率=Abs(900cm⁻¹)/Abs(1271cm⁻¹)

30 実施例1

メチルトリメトキシシラン6.8.0g(0.5mol)、フェニルトリメトキシシラン19.8g(0.1mol)をプロピレンカルコールモノメチルエーテル171.6gに溶解した溶液に、酢酸0.88gと水32.4gの混合物を搅拌しながら加え、加水分解を行なった。得られた溶液をバス温105°Cで3時間加熱し、主として、副生するメタノールからなる成分4.9gを留出せしめた。次いでバス温125°Cで3時間加熱し、内温を113°Cまで上げて、主として水と酢酸、プロピレンカルコールモノメチルエーテルからなる成分2.7gを留出せしめた後、室温まで冷却した。この間に縮合反応が起こり、アルカリ可溶性シロキサンポリマー溶液(ポリマー濃度：2.4%)を得た。アルカリ可溶性シロキサンポリマーのシラノール含有率は0.57であった。

【0044】この溶液2.0gに対して、ベンゾイントシレート0.1gを加え、感光性樹脂溶液を得た。

【0045】この感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンコーティングを用いてコートしたところ、ムラのない良好な膜が得られ、良好な塗布性を示した。また、さ

らに、この感光性樹脂組成物は室温で3ヶ月保存後も、

粘度上昇は見られず、塗布性の劣化も見られなかった。
【0046】塗布膜をホットプレートを用いて、100°Cで3分乾燥後、所望のマスクを介して、キヤノンのアライナーPLA-501Fで1800mJ/cm²(365nm)露光した。ホットプレートを用いて100°Cで1分間、ポストエクスボージャーベークを行なった後、TMAH2、3.8%水溶液で30秒間現像、水洗した。最小5μmの良好なパターンが得られた。

【0047】実施例2

メチルトリメトキシシラン68.0g(0.5mol)、フェニルトリメトキシシラン19.8g(0.1mol)をプロピレングルコールモノメチルエーテル171.6gに溶解した溶液に、トリフルオロ酢酸0.88gと水32.4gの混合物を搅拌しながら加え、加水分解を行なった。得られた溶液をバス温105°Cで3時間加熱し、主として、副生するメタノールからなる成分52gを留出せしめた。次いでバス温を125°Cで3時間加熱し、内温を110°Cまで上げて、主として水とトリフルオロ酢酸、プロピレングルコールモノメチルエーテルからなる成分27gを留出せしめた後、室温まで冷却した。この間に縮合反応が起こり、アルカリ可溶性シリカサンポリマー溶液(ポリマー濃度:24%)を得た。

【0048】アルカリ可溶性シリカサンポリマーのシラノール含有率は0.34であった。

【0049】この溶液20gに対して、ベンゾイントシレート0.1gを加え、感光性樹脂溶液を得た。

【0050】この感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンドルを用いてコートしたところ、ムラのない良好な膜が得られ、良好な塗布性を示した。また、さらに、この感光性樹脂組成物は室温で3ヶ月保存後も、粘度上昇は見られず、塗布性の劣化も見られなかった。

【0051】塗布膜をホットプレートを用いて、100°Cで1分乾燥後、所望のマスクを介して、キヤノンのアライナーPLA-501Fで800mJ/cm²(365nm)露光した。ホットプレートを用いて85°Cで1分間、ポストエクスボージャーベークを行なった後、TMAH5%水溶液で1分間現像、水洗した。最小5μmの良好なパターンが得られた。

【0052】実施例3

メチルトリメトキシシラン40.8g(0.3mol)、フェニルトリメトキシシラン59.3g(0.3mol)を3-メトキシ-3-メチルブタノール200gに溶解した溶液に、酢酸1.00gと水32.4gの混合物を搅拌しながら加え、加水分解を行なった。得られた溶液をバス温105°Cで3時間加熱し、主として、副生するメタノールからなる成分36gを留出せしめた。次いでバス温を130°Cで3時間加熱し、内温を124°Cまで上げて、主として水とトリフルオロ酢酸から

なる成分24gを留出せしめた後、室温まで冷却した。この間に縮合反応が起こり、アルカリ可溶性シリカサンポリマー溶液(ポリマー濃度:22%)を得た。アルカリ可溶性シリカサンポリマーのシラノール含有率は0.25であったこの溶液100gに対して、トリ(ニトロベンジル)フォスフェート0.44gを加え、感光性樹脂溶液を得た。

【0053】この感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンドルを用いてコートしたところ、ムラのない良好な膜が得られ、良好な塗布性を示した。また、さらに、この感光性樹脂組成物は室温で3ヶ月保存後も、粘度上昇は見られず、塗布性の劣化も見られなかった。

【0054】塗布膜をホットプレートを用いて、90°Cで5分乾燥後、所望のマスクを介して、キヤノンのアライナーPLA-501Fで1000mJ/cm²(365nm)露光した。ホットプレートを用いて100°Cで3分間、ポストエクスボージャーベークを行なった後、TMAH2、3.8%水溶液で2分間現像、水洗した。

【0055】最小0.5μmの良好なパターンが得られた。

【0056】実施例4

メチルトリメトキシシラン95.2g(0.7mol)、ジメチルジメトキシシラン36.0g(0.3mol)、フェニルトリメトキシシラン39.6g(0.2mol)をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート195gに溶解した溶液に、酢酸2.00gと水90.0gの混合物を搅拌しながら加え、加水分解を行なった。得られた溶液をバス温95°Cで4時間加熱し、主として、副生するメタノールからなる成分100gを留出せしめた。次いでバス温を125°Cで2時間加熱し、内温を120°Cまで上げて、主として水と酢酸からなる成分30gを留出せしめた後、室温まで冷却した。この間に縮合反応が起こり、アルカリ可溶性シリカサンポリマー溶液(ポリマー濃度:33%)を得た。さらに、プロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、濃度30%に調整した。アルカリ可溶性シリカサンポリマーのシラノール含有率は0.45であった。

【0057】この溶液100gに対して、ビス[〔(2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ヘキサメチレンジアミン1.50gを加え、感光性樹脂溶液を得た。

【0058】この感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンドルを用いてコートしたところ、ムラのない良好な膜が得られ、良好な塗布性を示した。また、さらに、この感光性樹脂組成物は室温で3ヶ月保存後も、粘度上昇は見られず、塗布性の劣化も見られなかった。

【0059】塗布膜をホットプレートを用いて、95°Cで3分乾燥後、所望のマスクを介して、20eVのEB露光機で1000μC/cm²露光した。ホットプレートを用いて120°Cで1分間、ポストエクスボージャーベークを行なった後、トリエタノールアミン5.0%水溶

11

12

液で3分間現像、水洗した。最小0.5 μ mの良好なパターンが得られた。

【0060】比較例1

実施例1の触媒をリン酸としたこと以外は同様にして、感光性樹脂組成物を得た。

【0061】この感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンドルコーターを用いてコートしたところ、ムラのない良好な膜が得られ、良好な塗布性を示したが、ブリベークにより未露光部も現像液に溶けにくくなり、プロセス*

*スラティチュードが狭かった。

【0062】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、製造方法が簡便であり、塗布性および保存安定性が共に優れてい る。さらに、現像残膜がなく、プロセススラティチュードが広く、パターン形成が容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1でのシラノール含有率を計算するための赤外分光スペクトル

【図1】

